

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09278975 A**

(43) Date of publication of application: **28 . 10 . 97**

(51) Int. Cl

C08L 47/00
C08L 27/04
C08L 27/22
C09D127/04
C09D127/22
C09D147/00
C09J127/04
C09J127/22
C09J147/00

(21) Application number: **08089719**

(22) Date of filing: **11 . 04 . 96**

(71) Applicant: **NIPPON SHOKUBAI CO LTD**

(72) Inventor: **KANAIDA KENTA**
MIZUSHIMA MAKOTO
YOSHIDA MASAYA

(54) WATER-BASED RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition excellent in low-temperature adhesion to base materials (esp. polyolefin base materials), water resistance, solvent resistance etc., and useful for coating materials, primers, adhesives, etc., comprising a chlorinated polyolefin-contg. polymer and an oxazoline group-bearing water-soluble polymer.

SOLUTION: This resin composition comprises (A) a chlorinated polyolefin-contg. polymer [e.g. also bearing carboxyl groups, composed of a monomer component, i.e., an ethylenic unsaturated dicarboxylic anhydride (monoester) or ethylenic dicarboxylic acid] and (B) an oxazoline group-bearing water-soluble polymer (e.g. a polymer also bearing OH groups) in the weight ratio A/B of pref. (1:0.01) to (1:1).

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-278975

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| C 0 8 L 47/00 | L K J | | C 0 8 L 47/00 | L K J |
| 27/04 | L E Y | | 27/04 | L E Y |
| 27/22 | | | 27/22 | |
| C 0 9 D 127/04 | P F F | | C 0 9 D 127/04 | P F F |
| 127/22 | | | 127/22 | |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平8-89719 | (71) 出願人 | 000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 |
| (22) 出願日 | 平成8年(1996)4月11日 | (72) 発明者 | 金井田 健太 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内 |
| | | (72) 発明者 | 水島 真 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内 |
| | | (72) 発明者 | ▲吉▼田 雅也 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 原 謙三 |

(54) 【発明の名称】 水性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 基材に対する密着性、耐水性、耐溶剤性等に優れた塗膜を形成することができ、種々の用途に好適に用いることができる水性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 塩素化ポリオレフィン含有重合体およびオキサゾリン基含有水溶性重合体を混合することによって水性樹脂組成物を得る。このようにして得られた水性樹脂組成物は、基材に対する密着性、特に、ポリオレフィン基材等のプラスチックに対する低温での密着性が従来と比較して極めて良好で、しかも、耐水性、耐溶剤性等に優れた塗膜を形成することができる。このため、該水性樹脂組成物は、例えば、塗料、プライマー、接着剤、印刷インキ等の種々の用途に好適に用いることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】塩素化ポリオレフィン含有重合体およびオキサゾリン基含有水溶性重合体を含むことを特徴とする水性樹脂組成物。

【請求項 2】上記塩素化ポリオレフィン含有重合体が、カルボキシル基を含有することを特徴とする請求項 1 記載の水性樹脂組成物。

【請求項 3】上記塩素化ポリオレフィン含有重合体が、エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物、エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物のモノエステルおよびエチレン性ジカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体成分からなると共に、上記オキサゾリン基含有水溶性重合体が、ヒドロキシル基を含有する共重合体であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の水性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、塗料、プライマー、接着剤、印刷インキ等の種々の用途に好適に用いられる水性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、塩素化ポリオレフィン樹脂は、特に、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン樹脂に対する密着性に優れていると共に耐溶剤性に優れていることから、プラスチックの表面を保護する目的で広く用いられている。該塩素化ポリオレフィン樹脂をプラスチックの表面等に塗布する方法としては、塩素化ポリオレフィン樹脂を有機溶剤に溶解させることによって塗料溶液として用いる方法が主に用いられている。

【0003】ところが、上記の方法は多量の有機溶剤を使用するため環境への影響、作業環境、安全性等の面で問題がある。そこで、これらの問題を解決するために、近年、例えば特開平1-245041号公報、特開平1-272670号公報等で、塩素化ポリオレフィン樹脂を水中に分散させることによって塩素化ポリオレフィン含有水分散体として用いる方法が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の塩素化ポリオレフィン含有水分散体は、得られる塗膜の基材に対する密着性や耐水性、耐溶剤性等が充分ではなく、使用上の制限を受けるといった問題点を有している。このため、基材に対する密着性や耐水性、耐溶剤性等の性能に優れた塗膜を得ることができ、種々の用途に好適に用いることができる水性樹脂組成物が求められている。

【0005】本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、基材に対する密着性、耐水性、耐溶剤性等に優れた塗膜を形成することができ、種々の用途に好適に用いることができる水性樹脂組成物を

提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本願発明者等は、上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、塩素化ポリオレフィン含有重合体およびオキサゾリン基含有水溶性重合体を含む水性樹脂組成物が、基材に対する密着性、耐水性、耐溶剤性等に優れた塗膜を形成することができ、これにより、種々の用途に好適に用いることができることを見い出して、本発明を完成させるに至った。

10 【0007】即ち、請求項 1 記載の発明の水性樹脂組成物は、上記の課題を解決するために、塩素化ポリオレフィン含有重合体およびオキサゾリン基含有水溶性重合体を含むことを特徴としている。

【0008】請求項 2 記載の発明の水性樹脂組成物は、上記の課題を解決するために、請求項 1 記載の水性樹脂組成物において、上記塩素化ポリオレフィン含有重合体が、カルボキシル基を含有することを特徴としている。

20 【0009】請求項 3 記載の発明の水性樹脂組成物は、上記の課題を解決するために、請求項 1 または 2 記載の水性樹脂組成物において、上記塩素化ポリオレフィン含有重合体が、エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物、エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物のモノエステルおよびエチレン性ジカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体成分からなると共に、上記オキサゾリン基含有水溶性重合体が、ヒドロキシル基を含有する共重合体であることを特徴としている。

30 【0010】上記の構成によれば、基材に対する密着性、特にポリオレフィン基材等のプラスチック基材に対する低温での密着性が従来と比較して極めて良好で、しかも、耐水性、耐溶剤性等に優れた塗膜を形成することができる水性樹脂組成物を提供することができる。該水性樹脂組成物は、例えば、塗料、プライマー、接着剤、印刷インキ等の種々の用途に好適に用いることができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明の一実施の形態について詳しく説明する。本発明の水性樹脂組成物は、塩素化ポリオレフィン含有重合体およびオキサゾリン基含有水溶性重合体を含んでなる。本発明において用いられる上記塩素化ポリオレフィン含有重合体は、塩素化ポリオレフィン樹脂を単独で、あるいは、該塩素化ポリオレフィン樹脂以外の重合体と混合することによって容易に得ることができる。上記塩素化ポリオレフィン樹脂としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、ポリブテン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、天然ゴム、オレフィン系ゴム等のポリオレフィン類やこれらポリオレフィン類にカルボキシル基、水酸

基、酸無水物基等を導入した変性ポリオレフィン類を公知の方法で塩素化させた塩素化ポリオレフィン樹脂が挙げられる。

【0012】上記塩素化ポリオレフィン樹脂の製造方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、上記ポリオレフィン類を適当な媒体に溶解または分散させた後、塩素ガスと反応させることによって、容易に所望する塩素化ポリオレフィン樹脂を得ることができる。上記の媒体としては、環境への配慮から水を用いることが好ましい。また、上記の反応を行う際の反応条件等は特に限定されるものではなく、反応が終了するように、適宜設定すればよい。また、該反応を行う際には、反応を円滑に進行させるために、適宜、紫外線や可視光線を照射したり、ラジカル重合開始剤を使用してもよい。

【0013】これら塩素化ポリオレフィン樹脂のなかでも、ポリプロピレンおよび/またはポリエチレンを塩素化することによって得られる塩素化ポリオレフィン樹脂が好ましい。さらに、塩素化ポリオレフィン樹脂の好ましい例として、上述した塩素化ポリオレフィン樹脂を無水マレイン酸等で変性した酸無水物変性塩素化ポリオレフィンも挙げられる。また、塩素化ポリオレフィン樹脂の市販品としては、例えば、「スーパークロン」（商品名；日本製紙株式会社製）、「ハードレン」（商品名；東洋化成工業株式会社製）等が挙げられる。これら塩素化ポリオレフィン樹脂は、一種類のみを用いてもよいし、適宜、二種類以上を混合して用いてもよい。

【0014】また、該塩素化ポリオレフィン樹脂以外の重合体としては、具体的には、例えば、該塩素化ポリオレフィン樹脂に該当しないビニル重合体、ポリエステル、ポリエーテル、ポリアミド、ポリアミン等が挙げられるが、特に限定されるものではない。但し、本発明においては、塩素化ポリオレフィン含有重合体中にカルボキシル基が含まれることが、塗膜の密着性、塩素化ポリオレフィン含有重合体を分散体として用いる場合の分散体の安定性等の面から特に好ましい。従って、塩素化ポリオレフィン樹脂中にカルボキシル基が含まれない場合、塩素化ポリオレフィン含有重合体に必要に応じて含まれる該塩素化ポリオレフィン樹脂以外の重合体としては、カルボキシル基を含有する重合体であることが特に好ましい。

【0015】カルボキシル基を塩素化ポリオレフィン含有重合体中に導入する方法としては、特に限定されるものではなく、①上述したようなカルボキシル基や酸無水物基を含有する変性塩素化ポリオレフィン樹脂を用いる方法、②カルボキシル基を含有する重合体を塩素化ポリオレフィン樹脂とともに水性媒体中に分散させる方法、③カルボキシル基を含有する単量体中に塩素化ポリオレフィン樹脂を溶解させた後、水性媒体中に分散させて重合する方法、④カルボキシル基含有水溶性重合体を分散剤として使用し、該カルボキシル基含有水溶性重合体の

存在下で塩素化ポリオレフィン樹脂を水性媒体中に分散させる方法等、種々の方法を用いることができる。

【0016】このように、塩素化ポリオレフィン含有重合体中にカルボキシル基を含有させるために使用できる単量体または重合体としては、具体的には、例えば、

(メタ)アクリル酸、ケイ皮酸、およびクロトン酸等の不飽和モノカルボン酸や、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸、若しくは、これらのモノエステル等のカルボキシル基含有単量体および/または無水イタコン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸等の酸無水物基含有単量体、並びに、これら単量体を含む単量体成分を重合してなる重合体が挙げられる。

【0017】該塩素化ポリオレフィン含有重合体中に含まれるカルボキシル基の量としては、特に限定されるものではないが、塩素化ポリオレフィン含有重合体中の固形分に対する酸価が、 $5\text{mgKOH/g} \sim 200\text{mgKOH/g}$ の範囲内となるように設定することが好ましい。

【0018】また、上記塩素化ポリオレフィン含有重合体中の塩素化ポリオレフィン樹脂の使用量としては、特に限定されるものではないが、10重量%～100重量%の範囲内が好ましい。上記塩素化ポリオレフィン樹脂の使用量が10重量%未満であれば、最終的に得られる水性樹脂組成物を硬化してなる塗膜の基材に対する密着性が損なわれる傾向にあり、好ましくない。

【0019】該塩素化ポリオレフィン含有重合体は、水溶液や分散体等、種々の形態で用いることができる。該塩素化ポリオレフィン含有重合体を水性媒体中に分散させる方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、(i) 溶剤に溶解させた塩素化ポリオレフィン樹脂を他のポリマーや乳化剤や分散剤の存在下に水性媒体中に分散させる方法、(ii) 塩素化ポリオレフィン樹脂の存在下で酸無水物基やカルボキシル基を含有するモノマーを重合して得られる樹脂混合物に塩基性化合物を添加して水性媒体中に分散させる方法、(iii) 塩素化ポリオレフィン樹脂を溶解させたビニルモノマーを水性媒体中に分散させた後で重合を行う方法等、従来公知の種々の方法を採用することができる。

【0020】上記の水性媒体とは、水または水と混合可能な有機溶剤であれば、特に限定されるものではない。上記水性媒体としては、具体的には、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、t-ブタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。これら水性媒体のなかでも、水、あるいは、水と、水と混合可能な有機溶剤との混合溶剤を用いることが好ましい。

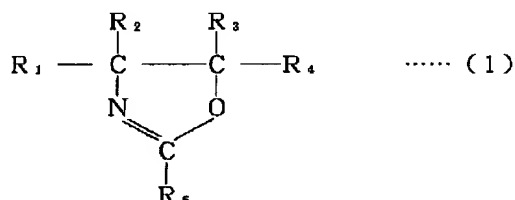
【0021】また、本発明において用いられるオキサゾリン基含有水溶性重合体とは、側鎖に複数個のオキサゾ

リン基を有する重合体であり、付加重合性オキサゾリン化合物を単独で、あるいは、該付加重合性オキサゾリン化合物と共重合可能なその他の付加重合性化合物（以下、単にその他の付加重合性化合物と記す）と共重合させることによって、容易に得ることができる。

【0022】上記付加重合性オキサゾリン化合物とは、下記一般式（1）

【0023】

【化1】



【0024】（式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、フェニル基または置換フェニル基を表し、 R_5 は付加重合性不飽和結合を有する非環状有機残基を表す）で表される化合物である。上記付加重合性オキサゾリン化合物としては、具体的には、例えば、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン等が挙げられる。

【0025】これら付加重合性オキサゾリン化合物は、一種類のみを用いてもよく、適宜、二種類以上を混合して用いてもよい。これら付加重合性オキサゾリン化合物のなかでも、2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが工業的にも入手し易く、反応性も良好であることから好ましい。

【0026】また、上記その他の付加重合性化合物としては、上記付加重合性オキサゾリン化合物と共重合可能な単量体であれば、特に限定されるものではない。上記その他の付加重合性化合物としては、具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸メトキシポリエチレングリコール等の（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリル酸ナトリウム、（メタ）アクリル酸アンモニウム等の（メタ）アクリル酸塩類；（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル等のヒドロキシル基含有（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等の含ハロゲン α 、 β -不飽和単量体；スチレン、 α -メチルスチレン等の α 、 β -不飽和

芳香族単量体等が挙げられる。これらその他の付加重合性化合物は、一種類のみを用いてもよいし、適宜、二種類以上を混合して用いてもよい。これらその他の付加重合性化合物のなかでも、親水性単量体が好ましく、ヒドロキシル基を含有する単量体がさらに好ましい。

【0027】上記付加重合性オキサゾリン化合物の使用量、即ち、オキサゾリン基含有水溶性重合体を形成する単量体成分中の付加重合性オキサゾリン化合物の含有量は、5重量%～100重量%の範囲内であることが好ましく、5重量%以上、90重量%未満であることがさらに望ましい。上記付加重合性オキサゾリン化合物の使用量が5重量%未満であれば、最終的に得られる水性樹脂組成物を硬化してなる塗膜のプラスチックに対する密着性が不十分となるので好ましくない。また、付加重合性オキサゾリン化合物を90重量%以上使用しても密着の程度は変わらないことから、上記付加重合性オキサゾリン化合物の使用量は5重量%以上、90重量%未満の範囲内で設定することがコスト面からも好ましい。

【0028】また、オキサゾリン基含有水溶性重合体に水溶性を付与するためには、上記単量体成分中の親水性単量体の割合が、50重量%～100重量%の範囲内であることが好ましく、60重量%～90重量%の範囲であることがさらに好ましい。上記親水性単量体としては、前記付加重合性オキサゾリン化合物や、その他の付加重合性化合物としての（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸ナトリウム、（メタ）アクリル酸アンモニウム、（メタ）アクリル酸2-アミノエチルおよびその塩、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、スチレンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。このようにして得られたオキサゾリン基含有水溶性重合体のなかでも、ヒドロキシル基を含有する共重合体が特に好ましい。

【0029】上記オキサゾリン基含有水溶性重合体の製造方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の種々の重合方法を採用することができる。例えば、水性媒体中で溶液重合を行う方法を採用してもよいし、予め公知の重合方法で製造したオキサゾリン基含有水溶性重合体を水性媒体中に溶解させる方法を採用してもよい。上記水性媒体としては、水または水と混合可能な有機溶剤であれば、特に限定されるものではない。上記水性媒体としては、前記例示の化合物と同様の化合物を用いることができる。また、上記重合反応を行う際の重合条件等は、特に限定されるものではないが、該オキサゾリン基含有水溶性重合体の数平均分子量（ M_n ）が、1,000以上となるように設定することが好ましい。

【0030】本発明の水性樹脂組成物は、塩素化ポリオレフィン含有重合体とオキサゾリン基含有水溶性重合体とを混合することによって、容易に得ることができる。

7

上記塩素化ポリオレフィン含有重合体とオキサゾリン基含有水溶性重合体との配合割合は、特に限定されるものではないが、固形分重量比で、1:0.01~1:1の範囲内であることが好ましい。上記配合割合が、上記範囲外にあれば、該水性樹脂組成物を硬化してなる塗膜の基材に対する密着性が低下する傾向にあるので好ましくない。

【0031】ところで、上記塩素化ポリオレフィン含有重合体中の酸無水物モノエステル、ジカルボン酸、または酸無水物が加水分解した結果生成するジカルボン酸は、硬化温度において再び閉環し、酸無水物に一旦戻る。このとき、上記オキサゾリン基含有水溶性重合体がヒドロキシル基を含有する場合、上記酸無水物とオキサゾリン基含有水溶性重合体中のヒドロキシル基が反応して架橋すると共に、残存するカルボキシル基がオキサゾリン基と反応し、架橋が速やかに進行する。このため、得られる硬化物はより強固な構造となる。

【0032】このことから、上記塩素化ポリオレフィン含有重合体およびオキサゾリン基含有水溶性重合体としては、該塩素化ポリオレフィン含有重合体が、エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物、エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物のモノエステルおよびエチレン性ジカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体成分からなると共に、上記オキサゾリン基含有水溶性重合体が、ヒドロキシル基を含有する共重合体であることが特に好ましい。該水性樹脂組成物を硬化してなる塗膜は、より強固な構造を有し、耐溶剤性、耐水性、密着性に特に優れたものとなる。

【0033】また、本発明の水性樹脂組成物は、必要に応じて、オキサゾリン基と反応する官能基を2個以上有するその他の化合物（以下、その他の化合物と記す）、上記塩素化ポリオレフィン含有重合体およびオキサゾリン基含有水溶性重合体以外の水性樹脂（以下、その他の水性樹脂と記す）、水系架橋剤、および、その他の添加剤（上記その他の化合物、その他の水性樹脂および水系架橋剤以外の添加剤）等を含んでいても良い。

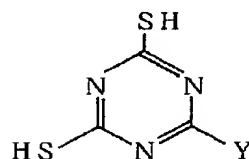
【0034】上記その他の化合物としては、具体的には、例えば、1,6-ジメルカプトヘキサン、ジメルカプトジエチルエーテル、2,2-ジメルカプトジエチルスルフィド等の脂肪族ポリメルカプト化合物；3,4-ジメルカプトトルエン、ビス（4-メルカプトフェニル）スルフィド、4-tert-ブチル-1,2-ベンゼンジチオール、1,5-ジメルカプトナフタレン、2,7-ジメルカプトナフタレン、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール等の芳香族ポリメルカプト化合物；2,4-ジメルカプト-6-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリメルカプト-1,3,5-トリアジン、2,4-ジメルカプト-6-フェニルアミノ-1,3,5-トリアジン等の一般式（2）

【0035】

【化2】

(5)

8



..... (2)

【0036】（式中、YはNHR₆、NR₇R₈、OR₉、またはSR₁₀を表し、R₆、R₇、R₈、R₉、SR₁₀は水素原子または炭化水素基を表す）で表されるトリ

アジンチオール化合物；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ポリカルボン酸化合物；マレイン酸、フマル酸等の不飽和ポリカルボン酸化合物；フタル酸、テレフタル酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸化合物等が挙げられる。

【0037】また、上記その他の水性樹脂としては、従来公知の種々の水性樹脂を用いることができる。上記その他の水性樹脂としては、具体的には、例えば、「アクリセット」（商品名；株式会社日本触媒製）、「アロロン」（商品名；株式会社日本触媒製）等の水分散性あるいは水溶性のアクリル樹脂；「ハイドラン」（商品名；大日本インキ化学工業株式会社製）、「ボンディック」（商品名；大日本インキ化学工業株式会社製）、「ポイズ」（商品名；花王株式会社製）、「スーパーフレックス」（商品名；第一工業製薬株式会社製）、「ネオレッツ」（商品名；ゼネカ株式会社製）等の水性ポリウレタン；「パイロナール」（商品名；東洋紡績株式会社製）、「ファインテックス」（商品名；大日本インキ化学工業株式会社製）等の水性ポリエステル；「ホルス」（商品名；関西ペイント株式会社製）等の水分散性、水希釈もしくは水溶性のアルキド樹脂；「イソバン」（商品名；クラレイソプレネケミカル社製）、商品名「プリマコール」（ダウケミカル社製）、「ハイテック」（商品名；東邦化学工業株式会社製）等の水分散、水希釈もしくは水溶性のポリオレフィン系樹脂；「エピクロン」（商品名；大日本インキ化学工業株式会社製）等の水分散エポキシ樹脂；塩化ビニルエマルジョン等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0038】水系架橋剤としては、具体的には、例えば、水溶性、水分散性もしくは水希釈性のメラミン化合物、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物、カルボジイミド化合物、ヒドラジド化合物等が挙げられる。

【0039】さらに、上記その他の添加剤としては、具体的には、例えば、フタル酸エステル、ベンジルアルコール等の可塑剤；炭酸カルシウム、タルク、クレイ、マイカ等の充填材；チタン白、亜鉛華、弁柄、フタロシアニン等の顔料；染料；ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、澱粉等の増粘剤；分散剤；湿潤剤；シリコーン等の消泡剤等が挙げられる。

【0040】上記水性樹脂組成物に必要に応じて含まれ

るこれらの各種添加剤（上記その他の化合物、その他の水性樹脂、水系架橋剤およびその他の添加剤等）は、各々、一種類のみを用いてもよいし、適宜、二種類以上を混合して用いてもよい。これら各種添加剤の添加量は、所望する水性樹脂組成物の物性を損なわない範囲内であれば、特に限定されるものではない。

【0041】本発明において上記水性樹脂組成物を調整する方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の種々の方法を適用することができる。例えば、塩素化ポリオレフィン含有重合体の水分散体、オキサゾリン基含有水溶性重合体、および必要に応じて上記各種添加剤を添加し、混合することによって、容易に所望する水性樹脂組成物を調整することができる。尚、この場合の混合方法や添加の順番等は、特に限定されるものではない。また、本発明にかかる水性樹脂組成物は、用途に応じて、さらに水性媒体を添加し、該水性媒体中に上記水性樹脂組成物を溶解あるいは分散させて用いることができる。該水性媒体の使用量は、用途に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。

【0042】本発明の水性樹脂組成物を、例えば、塗料、プライマー、接着剤、印刷インキ等として使用する場合には、例えば、ロールコーター、スプレー、浸漬、刷毛塗り等、慣用の方法を用いて基材に塗布することができる。上記の基材としては、特に限定されるものではなく、具体的には、例えば、プラスチック、木材、紙、不織布、ガラス繊維、ポリエステル繊維、金属、無機質材料等を用いることができる。このように、本発明の水性樹脂組成物を基材に塗布、硬化させることによって、基材に対する密着性が良好で、しかも耐水性、耐溶剤性に優れた塗膜（皮膜）を得ることができる。上記水性樹脂組成物を硬化させる際の硬化条件としては、特に限定されるものではない。上記水性樹脂組成物を用いれば、高温（例えば120℃程度）ではもちろんのこと、従来の水性樹脂組成物と比較して低い温度（60℃～80℃程度）で短時間で硬化させることが可能あり、基材、特にポリオレフィン基材等のプラスチック基材に対する低温での密着性に特に優れた塗膜を得ることができる。

【0043】以上のように、本発明にかかる水性樹脂組成物は、塩素化ポリオレフィン含有重合体およびオキサゾリン基含有水溶性重合体を含む構成である。また、本発明にかかる水性樹脂組成物は、上記塩素化ポリオレフィン含有重合体が、カルボキシル基を含有する構成である。さらに、本発明にかかる水性樹脂組成物は、上記塩素化ポリオレフィン含有重合体が、エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物、エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物のモノエステルおよびエチレン性ジカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体成分からなると共に、上記オキサゾリン基含有水溶性重合体が、ヒドロキシル基を含有する共重合体である構成である。

【0044】上記の構成によれば、基材に対する密着

性、特にポリオレフィン基材等のプラスチック基材に対する低温での密着性が従来と比較して極めて良好で、しかも、耐水性、耐溶剤性等に優れた塗膜を形成することができる水性樹脂組成物を提供することができる。つまり、本発明の水性樹脂組成物は、オキサゾリン基含有重合体としてオキサゾリン基含有水溶性重合体を含むことで、従来と比較して低い温度で硬化させることができると共に、基材への密着性に優れている。また、本発明の水性樹脂組成物は、オキサゾリン基含有重合体としてオキサゾリン基含有水溶性重合体を含むことで、オキサゾリン基含有重合体の添加量を低減させることができる。該水性樹脂組成物は、例えば、塗料、プライマー、接着剤、印刷インキ等の種々の用途に好適に用いることができる。

【0045】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。尚、実施例および比較例に記載の「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を示している。

【0046】また、水溶性樹脂組成物を硬化してなる塗膜の性能は、以下の試験方法により評価した。

(a) 密着性

JIS K 500に記載の基盤目試験方法に準じて、試験用試料に基盤目を入れた。つまり、ポリプロピレン板上の10mm四方の塗膜に1mm間隔で基盤目を入れることにより、塗膜を100個の小片（柵目）に分割した。次いで、該小片にセロファンテープを圧着した後、上記セロファンテープを勢よくポリプロピレン板から剥離し、この剥離動作によってポリプロピレン板から剥離されなかった塗膜の基盤目の数を数えて、付着性の指標とした。

【0047】(b) 耐水密着性

脱イオン水中に30℃で7日間浸漬しておいた試験用試料について、上記(a)と同様の方法により、密着性を評価した。

【0048】(c) 耐溶剤性

試験用試料表面を、メチルエチルケトンを含ませた脱脂綿を用いて摩擦（ラビング）した。そして、この摩擦動作を50回行った後の試験用試料表面の塗膜の状態を目視により確認した。表中、(◎)は、摩擦動作の前後で試験用試料表面の塗膜の状態に変化がないことを示し、(○)は、摩擦動作によって試験用試料表面の塗膜に僅かにキズが生じたことを示し、(△)は、摩擦動作によって試験用試料表面の塗膜にキズが生じたことを示し、(×)は、摩擦動作によって試験用試料表面の塗膜が溶解、あるいは、ポリプロピレン板から剥がれたことを示す。

【0049】〔実施例1〕攪拌機、還流冷却器、窒素ガス導入管、温度計、および滴下ロートを備えたフラスコ

に、「スーパークロン 892 L」（商品名；日本製紙株式会社製マレイン酸変性塩素化ポリプロピレン樹脂の20%トルエン溶液、塩素含有量22%）375部、「エピコート 82 B」（シェル化学株式会社製エポキシ樹脂）5部、「NKエステル M-230 G」（新中村化学工業株式会社製メトキシポリエチレングリコールメタクリレート）5部を仕込み、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら80℃に加熱した。一方、メタクリル酸4部、メタクリル酸2-エチルヘキシル8部、およびメタクリル酸シクロヘキシル7部、重合開始剤としてのベンゾイルパーオキサイド1部を混合することによって得られた混合溶液を滴下ロートに入れた。次に、上記のフラスコ内に窒素ガスを吹き込むと共に、該フラスコ内の温度を80±1℃に保ちながら、滴下装置内の混合溶液を3時間かけて該フラスコ内に滴下した。

【0050】滴下終了後、上記の反応溶液を90℃に昇温させて2時間攪拌することによりさらに反応を続けた後、水性媒体としてのブタノール25部を添加した。一方、脱イオン水 300部と28%アンモニア水6部とを混合することによって得られた水溶液を滴下ロートに入れた。次に、滴下装置内の水溶液を1時間かけて該フラスコ内に滴下することによって分散液を得た。その後、該分散液を減圧蒸留することにより溶剤を除去し、不揮発分25.5%の塩素化ポリオレフィン含有重合体の水分散液（以下、説明の便宜上、水分散液（A-1）と記す）を得た。

【0051】また、攪拌機、還流冷却器、窒素ガス導入管、温度計、および滴下ロートを備えたフラスコに、脱イオン水 370部を仕込み、適量の28%アンモニア水でpHを9.0に調節した後、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら60℃に加熱した。一方、アクリル酸エチル5部、メタクリル酸メチル10部、アクリル酸2-ヒドロキシエチル10部、および2-イソプロペニル-2-オキサゾリン75部を混合してなる単量体成分を滴下ロートに入れた。次に、上記のフラスコ内に、窒素ガスを吹き込むと共に該フラスコ内の温度を60±1℃に保ちながら重合開始剤としての2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩の5%水溶液50部を注入し、続いて、滴下装置内の上記単量体成分を3時間かけて該フラスコ内に滴下した。

【0052】滴下終了後、上記の反応溶液を70℃に昇温させて3時間攪拌することにより反応を完了させた。次に、この反応溶液を冷却した後、適量の28%アンモニア水でpHを8.0に調節することによって、不揮発分20.2%のオキサゾリン基含有水溶性重合体の水溶液（以下、説明の便宜上、水溶液（B-1）と記す）を得た。

【0053】次に、上記水分散液（A-1）100部に対し、水溶液（B-1）4部を混合することにより、水性樹脂組成物を得た。得られた水性樹脂組成物を、イソプロパノールで表面を洗浄したポリプロピレン板に、乾燥膜厚が約60μmになるように塗布した後、80℃で30分間

強制乾燥させて試験用試料を得た。この試験用試料の性能を上述した方法により評価した。この結果を、上記配合条件と併せて表1に示す。

【0054】〔実施例2〕実施例1において、水分散液（A-1）と水溶液（B-1）との配合割合を、水分散液（A-1）100部に対し、水溶液（B-1）8部とした以外は、実施例1と同様の方法により、水性樹脂組成物を得た。得られた水性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様の方法により、試験用試料を得た。この試験用試料の性能を上述した方法により評価した。この結果を、上記配合条件と併せて表1に示す。

【0055】〔比較例1〕実施例1において、水溶液（B-1）を配合せず、水分散液（A-1）100部のみを用いた以外は、実施例1と同様の方法により、比較用の試験用試料を得た。この試験用試料の性能を上述した方法により評価した。この結果を、上記配合条件と併せて表1に示す。

【0056】〔比較例2〕攪拌機、還流冷却器、窒素ガス導入管、温度計、および滴下ロートを備えたフラスコに、脱イオン水 782.4部および「ハイテノール N-08」（商品名；第一工業製薬株式会社製）の15%水溶液128部を仕込み、適量の28%アンモニア水でpHを9.0に調節した後、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら70℃に加熱した。一方、アクリル酸ブチル 330部、スチレン 246部、および2-イソプロペニル-2-オキサゾリン64部を混合してなる単量体成分を滴下ロートに入れた。次に、上記のフラスコ内に、窒素ガスを吹き込むと共に該フラスコ内の温度を70±1℃に保ちながら重合開始剤としての過硫酸カリウムの5%水溶液64部を注入し、続いて、滴下装置内の上記単量体成分を3時間かけて該フラスコ内に滴下した。

【0057】滴下終了後、上記の反応溶液を80℃に昇温させて1時間攪拌することにより反応を完了させた。次に、この反応溶液を冷却した後、適量の28%アンモニア水でpHを8.0に調節することによって、不揮発分39.8%のオキサゾリン基含有重合体の水分散体（以下、説明の便宜上、水分散体（B'-1）と記す）を得た。

【0058】次に、実施例1と同様の方法により得られた水分散液（A-1）100部に対し、上記水分散体（B'-1）20部を混合することにより、比較用の水性樹脂組成物を得た。次いで、得られた比較用の水性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様の方法により、比較用の試験用試料を得た。この試験用試料の性能を上述した方法により評価した。この結果を、上記配合条件と併せて表1に示す。

【0059】〔実施例3〕「スーパークロン 822」（商品名；日本製紙株式会社製マレイン酸変性塩素化ポリプロピレン樹脂の20%トルエン溶液、塩素含有量24.5%）250部、メタクリル酸メチル10部およびアクリル酸ブチル39部、無水マレイン酸1部の混合溶液に、脱イオ

ン水35部および「ペレックスOTP」（商品名；花王株式会社製アニオン性界面活性剤）5部を添加し、ホモジナイザー（日本精機株式会社製、BM-4型）により、18000rpmで30分間処理してモノマー乳化物を得た。

【0060】次に、実施例1と同様のフラスコに、脱イオン水 200部を仕込み、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら80℃に加熱した。一方、先に調製したモノマー乳化物340部と重合開始剤としての「パーブチルO」（商品名；日本油脂株式会社製）0.5部とを混合してなる混合溶液を滴下ロートに入れた。次に、上記のフラスコ内に窒素ガスを吹き込むと共に、該フラスコ内の温度を80±1℃に保ちながら、滴下装置内の混合溶液を3時間かけて該フラスコ内に滴下した。

【0061】滴下終了後、上記の反応溶液を80℃に保ちながら2時間攪拌することにより反応を完了させた。その後、得られた分散液を減圧蒸留することにより溶剤を除去した後、冷却し、適量の28%アンモニア水でpHを8.0に調節した。この結果、不揮発分29.1%の塩素化ポリオレフィン含有重合体の水分散液（以下、説明の便宜上、水分散液（A-2）と記す）を得た。

【0062】次に、上記水分散液（A-2）100部に対し、実施例1と同様の方法により得られた水溶液（B-1）4部を混合することにより、水性樹脂組成物を得た。次いで、得られた水性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様の方法により、試験用試料を得た。この試験用試料の性能を上記した方法により評価した。この結果を、上記配合条件と併せて表1に示す。

【0063】〔比較例3〕実施例3において、水溶液 *

*（B-1）を配合せず、水分散液（A-2）100部のみを用いた以外は、実施例3と同様の方法により、比較用の試験用試料を得た。この試験用試料の性能を上記した方法により評価した。この結果を、上記配合条件と併せて表1に示す。

【0064】〔実施例4〕水分散液（A-2）100部に対し、水溶液（B-1）10部、その他の水性樹脂としての「アクリセツ210E」（商品名；株式会社日本触媒製、不揮発分50%のアクリルエマルジョン；以下、説明の便宜上、他の水性樹脂（C-1）と記す）40部および「ネオレッツR960」（商品名；ゼネカ株式会社製、不揮発分33%の水系ウレタン；以下、説明の便宜上、他の水性樹脂（C-2）と記す）10部を混合することにより、水性樹脂組成物を得た。得られた水性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様の方法により、試験用試料を得た。この試験用試料の性能を上記した方法により評価した。この結果を、上記配合条件と併せて表1に示す。

【0065】〔比較例4〕水分散液（A-2）100部に対し、他の水性樹脂（C-1）40部および他の水性樹脂（C-2）10部を混合することにより、比較用の水性樹脂組成物を得た。得られた水性樹脂組成物を用いて、実施例4、即ち、実施例1と同様の方法により、比較用の試験用試料を得た。この試験用試料の性能を上記した方法により評価した。この結果を、上記配合条件と併せて表1に示す。

【0066】

【表1】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 比較例 1 | 比較例 2 | 実施例 3 | 比較例 3 | 実施例 4 | 比較例 4 |
|---------|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 水性樹脂組成物 | 水分散液（A-1）（部） | 100 | 100 | 100 | 100 | — | — | — |
| | 水分散液（A-2）（部） | — | — | — | — | 100 | 100 | 100 |
| | 水溶液（B-1）（部） | 4 | 8 | — | — | 4 | — | 10 |
| | 水分散液（B'-1）（部） | — | — | — | 20 | — | — | — |
| | 水性樹脂（C-1）（部） | — | — | — | — | — | 40 | 40 |
| | 水性樹脂（C-2）（部） | — | — | — | — | — | 10 | 10 |
| 密着性 | 100 | 100 | 95 | 95 | 100 | 95 | 100 | 90 |
| 耐水密着性 | 100 | 100 | 10 | 75 | 100 | 60 | 100 | 10 |
| 耐溶剤性 | ◎ | ◎ | △ | ○ | ◎ | △ | ◎ | × |

【0067】表1に記載の結果から、本実施例にかかる水性樹脂組成物から得られた塗膜は、低温での硬化性が良好であり、比較例で得られた塗膜と比較して、ポリプロピレン板との密着性に優れていることが判る。また、本実施例にかかる水性樹脂組成物から得られた塗膜は、比較例で得られた塗膜と比較して、耐水密着性、並びに、耐溶剤性等の性能にも優れていることが判る。

【0068】

【発明の効果】本発明の請求項1記載の水性樹脂組成物は、以上のように、塩素化ポリオレフィン含有重合体およびオキサソリン基含有水溶性重合体を含む構成である。

【0069】また、本発明の請求項2記載の水性樹脂組成物は、以上のように、上記塩素化ポリオレフィン含有重合体が、カルボキシル基を含有する構成である。

50 【0070】さらに、本発明の請求項3記載の水性樹脂

組成物は、以上のように、上記塩素化ポリオレフィン含有重合体が、エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物、エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物のモノエステルおよびエチレン性ジカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単量体成分からなると共に、上記オキサゾリン基含有水溶性重合体が、ヒドロキシル基を含有する共重合体である構成である。

【0071】上記の構成によれば、基材に対する密着 *

* 性、特にポリオレフィン基材等のプラスチック基材に対する低温での密着性が従来と比較して極めて良好で、しかも、耐水性、耐溶剤性等に優れた塗膜を形成することができる水性樹脂組成物を提供することができる。該水性樹脂組成物は、例えば、塗料、プライマー、接着剤、印刷インキ等の種々の用途に好適に用いることができるという効果を奏する。

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| C 0 9 D 147/00 | P G N | | C 0 9 D 147/00 | P G N |
| C 0 9 J 127/04 | J C P | | C 0 9 J 127/04 | J C P |
| 127/22 | | | 127/22 | |
| 147/00 | J D W | | 147/00 | J D W |